PARAISOBUTYLIRTE
ORTHOOXYBENZOLCARBONSÄURE.

INAUGURALDISSERTATION

ZWECKS ERLANGUNG

DES

DOCTORGRADES

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER GROSSHERZ. MECKL. UNIVERSITÄT

ZU

ROSTOCK

VORGELEGT VON

LADISLAUS von DOBRZYCKI

AUS BĄBLIN

(GROSSHERZ. POSEN).

POSEN.

GEDRUCKT BEI J. LEITGEBER.

1887.

PARAISOBUTYLIRTE

ORTHOOXYBENZOLCARBONSÄURE.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0136

PARAISOBUTYLIRTE
ORTHOOXYBENZOLCARBONSÄURE.

INAUGURALDISSERTATION

ZWECKS ERLANGUNG

DES

DOCTORGRADES

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER GROSSHERZ. MECKL. UNIVERSITÄT

ZU

ROSTOCK

VORGELEGT VON

LADISLAUS von DOBRZYCKI

AUS BĄBLIN

(GROSSHERZ. POSEN).

POSEN.

GEDRUCKT BEI J. LEITGEBER.

1887.

Referent: Prof. O. JACOBSEN.

Die schon vor 30 Jahren von Kolbe angegebene Synthese der Salicylsäure blieb lange unaufgeklärt. Nachdem nämlich die ursprünglich angenommene der Aethylkohlensäure entsprechende Constitution[1])

$$\left.\begin{matrix} C_2\ H_5\ O \\ H\ \ O \end{matrix}\right\} CO \qquad \left.\begin{matrix} C_6\ H_5\ O \\ H\ \ O \end{matrix}\right\} CO$$

der Salicylsäure sich als unhaltbar erwiesen hatte, war es schwer, eine richtige Erklärung für den Verlauf der Reaktion zu finden. Kolbe stellte zwar verschiedene Hypothesen auf, liess aber alle wieder fallen. Zuletzt behauptete er, die Entwickelung der Kohlensäureanhydrides sei bedingt durch die Entstehung von saurem kohlensaurem Natrium. Das Auftreten von Phenol erklärt er so:

Zuerst entstehe aus zwei Molecülen Phenolnatrium Dinatriumphenolat und Phenol.

$$2\ C_6\ H_5\ O\ Na = C_6\ H_4\ Na(O\,Na) + C_6\ H_5\ O\ H$$

Kohlensäureanhydrid sollte ersteres in Dinatriumsalicylat[2]) überführen.

$$C_6\ H_4\ Na(O\,Na) + CO_2 = C_6\ H_4 \left\{\begin{matrix} O\ Na \\ COO\ Na \end{matrix}\right.$$

Da aber diese Erklärung wenig mit den bei der Re-

---

[1]) Am. Chem Parm 113,126.

[2]) Journal für prakt. Chem. [2] 10,89.

aktion beobachteten Erscheinungen übereinstimmte, so fand sie wenig Anklang.

Daher suchte man immer von neuem nach einer richtigen Deutung. Doch alle Interpretationen, wie z. B. die von Henschel vertretene Annahme[1]), es bilde sich zuerst phenylkohlensaures Natrium, das mit Natriumphenolat zu Dinatriumsalicylat und Phenol sich umsetze, klärten die Reaktion nich auf.

Erst die vor kurzem veröffentlichten Untersuchungen von R. Schmitt brachten die richtige Erklärung.[2]) Indem er reines phenylkohlensaures Natrium darstellte und dieses durch Erhitzen auf 130° in zugeschmolzenen Röhren quantitativ in Mononatriumsalicylat überführte, bewies er, dass sich bei der Reaktion phenylkohlensaures Natrium bilde, das erhitzt eine Umlagerung in Mononatriumsalicylat erleide. Das letztere aber giebt mit Phenolnatrium höher erhitzt Dinatriumsalicylat und Phenol. Es treten also nacheinander drei Reaktionen auf, die sich durch folgende Gleichungen ausdrücken lassen:

$$\text{I.}\quad C_6H_5ONa + CO_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_5O \\ NaO \end{matrix}\right\} Co$$

Phenolnatrium. Phenylnatriumcarbonat.

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix} C_6H_5O \\ NaO \end{matrix}\right\} CO = C_6H_4 \left\{\begin{matrix} OH \\ COONa \end{matrix}\right.$$

Phenylnatriumcarbonat. Mononatriumsalicylat.

$$\text{III.}\quad C_6H_4 \left\{\begin{matrix} OH \\ COONa \end{matrix}\right. + C_6H_5ONa = C_6H_4 \left\{\begin{matrix} ONa \\ COONa \end{matrix}\right. + C_6H_5OH$$

Mononatriumsalicylat. Dinatriumsalicylat.

Dadurch war nun zugleich der Weg angegeben, den man einschlagen muss, um quantitative Ausbeute von Salicylsäure zu erhalten.

---

[1]) Journal für prakt. Chem. [2] 27,42.

[2]) Journal für prakt. Chem. [2] 31,39.

Es enstand nun die Frage, ob diese Darstellungsweise auch bei den mit Seitenketten versehenen Benzoloxycarbonsäuren so glatt verliefe. Eine Frage, die deswegen noch mehr Interesse hatte, weil diese Oxycarbonsäure nach der Kolbe'schen Art sich nur schwer und in höheren Temperaturen darstellen lassen.

Ich versuchte nun nach der Schmitt'schen Methode die isobutylirte Benzoloxycarbonsäure darzustellen in der Absicht, sie späterhin mit der zwei Alkylgruppen besitzenden Thymotinsäure zu vergleichen. Das Vorhandensein von zwei Alkylgruppen konnte nämlich leicht irgendwelche Modificationen hervorbringen. Denn dass die Substituenten nicht ohne Einfluss sind, zeigte sich darin, dass Chlorsalicylsäuren ohne Schwierigkeit erhalten wurden, die Nitroderivate aber, nach den im Laboratorium zu Dresden gemachten Versuchen zu urtheilen, durch die Schmitt'sche Synthese nicht dargestellt werden können.

Isobutylphenol.

$$C_6 H_4 \begin{cases} O H \\ C_4 H_9 \end{cases}$$

Das Ausgangsmaterial meiner Arbeit bildete das Isobutylphenol, das ich nach der von Liebmann angegebenen Methode[1]) aus Phenol, Isobutylalkohol und geschmolzenem Zinkchlorid darstellte.

In der Ausführung der Darstellung habe ich jedoch einige Änderungen gemacht.

Da nämlich die Reaktion sehr bequem von statten geht, und ich gefunden habe, dass man dieselbe mit dem Auge nicht zu beobachten braucht, so bediente ich mich statt der durchsichtigen Glasgefässe kupferner Retorten.

[1]) Ber der deutsch Chem Ges. XIV 1842 u. XV 150.

Dabei muss man aber sehr genau die Temperatur und die Zeit beobachten. Auch genügt es nicht, um ein ganz reines, gut schmelzendes Produkt zu erhalten, die zwischen 220° und 250° übergehende Menge zweimal zu rektificiren (conf. Liebmann).

Ich habe überhaupt bemerkt, dass eine Fraktionirung allein nicht ausreicht, denn es bleibt immer ein über 240° siedendes Oel beigemengt. Daher habe ich nach der ersten Fraktionirung die erstarrten Portionen abgesaugt, abgepresst und dann zwei bis dreimal fraktionirt. Auf diese Weise erhielt ich die Hauptmenge des Phenols ganz rein mit constantem Siedepunkte 236°. Aus den noch unreinen Mengen, namentlich aus dem Oel wurde das Phenol gewonnen, indem ich sie in Aether löste, die Lösung mit sehr verdünnter Natronlauge ausschüttelte, das Phenolat mit Salzsäure zersetzte und das abgeschiedene Phenol wieder fraktionirte. Im Aether blieb ein nicht constant siedendes, in Natronlauge nicht lösliches Oel zurück, was ich nicht weiter untersuchte.

Den Schmelzpunkt des aus Wasser krystalisirten Phenols fand ich bei 98,5°.

Isobutylirtes Phenolnatrium.

$$C_6 H_4 \begin{cases} C_4 H_9 \\ O \quad Na \end{cases}$$

Zu weiterer Arbeit bedurfte es eines absolut trockenen Natriumphenolats. Dasselbe wurde dargestellt, indem reines Phenol mit einer aequivalenten Menge einer genau titrirten Natriumalkoholatlösung (dargestellt durch Eintragen von metallischem Natrium in absoluten Alkohol) zusammen gemischt wurde. Dann wurde der Alkohol verdunstet und das Salz im Kolben im Wasserstoffstrome getrocknet. Nach Zerschlagen des Kolbens wurde der ziemlich feste Kuchen möglichst schnell

sehr fein gepulvert und nochmals in dem von Schmitt beschriebenem Cylinder im Wasserstoffstrome bei 140 –150° getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr mit der Wage zu konstatiren war. So erhielt ich das Phenolat als ein rein weisses, die Schleimhäute reizendes Pulver. Im Wasser löst es sich nicht so leicht wie andere Phenolate, scheidet sich vielmehr aus concentrirten Lösungen in dünnen durchscheinenden Blättchen aus. Dieselben lassen sich jedoch nicht auf dem Filter sammeln, sie zerfliessen zu einer dicken Flüssigkeit, die sich an der Luft zersetzt.

Oefters gemachte Natriumbestimmungen ergaben im Durchschnitt

13,23% Na

Verlangt wird 13,39%.

Paraisobutylirte Orthooxybenzolcarbonsäure.

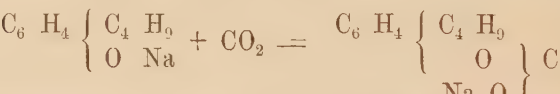
$$C_6 H_3 \begin{cases} C_4 H_9 \\ O H \\ C O O H \end{cases}$$

Bei dem Versuche wurde das trockene Natriumphenolat abgewogen und schnell in einen Autoklaven gebracht, an dessen Kopf sich ein Ansatz befand, durch welchen Verbindung mit einer mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Birne hergestellt werden konnte. War die Verbindung hergestellt, so wurde die in den Apparat einströmende Kohlensäure unter so erheblicher Wärmeentwickelung absorbirt, dass der ganze Apparat sich merklich erwärmte. (Eine Erscheinung, die schon bei der Salicylsäure-Darstellung beobachtet wurde.) Dies Verfahren hat vor dem Einbringen des Kohlensäureanhydrides in fester Form einen grossen Vorzug, weil das mit dem Kohlensäureschnee eingebrachte Wasser die Reaktion nicht sicher vor sich gehen lässt.

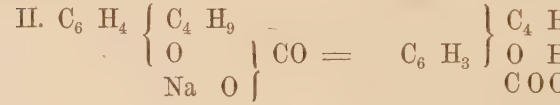
Eine geringe Menge Wasser reicht nämlich hin, um das gebildete Carbonat zu zersetzen.

Dass sich bei der Reaktion aber zuerst diese Verbindung bildet, konstatirte ich, indem ich den Autoklaven nach dem Einströmen der Kohlensäure wieder öffnete: der Apparat hatte nämlich so viel an Gewicht zugenommen als die Gewichtsmenge der Kohlensäure betrug, die zur Bildung des Carbonates nöthig war. Das Pulver war nicht mehr so hygroskopisch als das ursprüngliche Phenolat, und beim Uebergiessen mit Wasser trat eine heftige Kohlensäureentwicklung unter zugleich erfolgender Isobutylphenol-Abscheidungen.

Erhitzte ich dagegen den Autoklaven, ohne den Druck auszulassen, auf 130—160° etwa 3—4 Stunden lang, so erfolgte eine fast quantitative Umlagerung in isobutylirtesbenzoloxycarbonsaures Natrium. Die Reaktion verlief also ebenso wie bei der Salicylsäuresynthese. Es lässt sich dies in folgenden Gleichungen andeuten:



Natriumisobutylphenolat. Isobutylirtesphenylkohlensaures Na.



Isobutylirtesbenzoloxycarbons. Na.

Das so erhaltene Salz wurde nun in Wasser gelöst, von etwas Harz, was stets auftritt, abfiltrirt und mit Aether ausgeschüttelt, um das durch die Feuchtigkeit gebildete Phenol abzuscheiden. Aus der wässerigen Lösung wurde, nachdem der Aether durch Aufkochen verjagt war, die rohe Säure durch Salzsäure abgeschieden.

Sie ist so dargestellt schon ziemlich rein, denn gut getrocknet schmilzt sie nur 6—8° niedriger als die gereinigte, aber sie enthält immer noch Spuren von dem Phenol. Mann kann sie indes völlig davon befreien, wenn man die rohe Säure in Aether löst und diese Lösung mit kleinen Mengen reiner, verdünnter Sodalösung schüttelt. Dadurch geht nur die Säure als Natriumsalz in die wässerige Lösung über, aus der sie dann durch Salzsäure ausgeschieden wird Nötigenfalls wird diese Operation wiederholt, bis der Schmelzpunkt constant ist. Sie wird dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die so erhaltene Säure löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht, etwas leichter im kochenden. Aus der heissen Lösung krystallisirt sie in sehr feinen, langen, glänzenden, weissen Nadeln. Die Säure ist mit Wasserdämpfen vollkommen zu verflüchtigen, löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform.

Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid die bekannte violette Färbung, die selbst noch bei sehr grosser Verdünnung als röthlicher Schimmer sich bemerkbar macht.

Verbrennungsanalysen ergaben folgende Resultate:

Subst.	H_2O	H%	CO_2	C%
I	0,2528 gr. gab	0,1675 gr.	0,6343 gr.	
	also	7,36%		68,44%
II	0,2337 gr. gab	0,1527 gr.	0,5826 gr.	
	also	7,26%		67,98%
III	0,2522 gr. gab	0,1675 gr.	0,6281 gr.	
	also	7,37%		67,91%

Die Formel verlangt

7,24% H und 68,00% C

Was die Ausbeute anbelangt, gaben

30 gr Natriumisobutylphenolat 32 gr Säure statt 35
77 gr do 85 „ do „ 92

also 93% und 92% der theoretischen Asbeute.

Die Salze.

Die Salze sind im allgemeinen wenig charakteristisch. Sie lassen sich auch nur schwer in reinem Zustande gewinnen, da sie teils schwer, oder eigentlich gar nicht löslich sind, teils wieder so leicht sich lösen, dass sie erst beim vollständigen Eindampfen der Lösungen gewonnen werden können.

Zu den ersteren gehören vor allen die Verbindungen der schweren Metalle, zu den letzteren die der Alkalien.

Das Ammoniaksalz

lässt sich nur in seiner Lösung darstellen. Versetzt man nämlich neutrales Ammoniumcarbonat so lange mit Säure, als sich noch Kohlensäure entwickelt, so erhält man eine gelblich gefärbte neutrale Lösung, die beim Eindampfen Ammoniak verliert, so dass der grösste Teil der Säure frei zurückbleibt.

Das Natriumsalz.

$$C_6\ H_3 \begin{cases} C_4\ H_9 \\ O\ H \\ C\ O\ O\ Na \end{cases}$$

Setzt man zu einer neutralen Sodalösung so viel Säure, als sich darin auflöst, so erhält man eine Lösung, die selbst zur Syrupconsistenz eingedampft beim Erkalten keine Krystalle abscheidet. Jedoch krystallisirt das Salz in kleinen Blättchen, sobald man die concentrirte Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure stehen lässt. Da aber die Krystalle von der syrupösen Mutterlauge nicht getrennt werden konnten, so blieb nichts übrig, als die Lösung zur

Trockne zudampfen. Das Salz bildete dann eine weisse, krystallinische Kruste, die sich in Wasser und Alkohol sehr leicht löste.

Das Calciumsalz.

$$C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{lll} COO & - Ca - & OOC \\ OH & & HO \\ C_4 H_9 & & C_4 H_9 \end{array} \right\} C_6 H_3 + 6\,a\,9$$

Beim längeren Stehen eines Gemisches von Ammoniaksalz mit Chlorcalciumlösung scheiden sich kleine Krystalle eines wasserhaltigen Calciumsalzes aus.

Dieselben erhält man leichter durch Zusammenreiben von Calciumcarbonat mit der trockenen Säure und Auslaugen mit Wasser.

Bei genügender Concentration scheiden sich längliche zarte Blättchen ab. Dieselben sind sehr leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, weniger in kaltem Wasser und haben einen bitteren Geschmack. Ihre noch so verdünnten Lösungen geben mit Eisenchlorid die violette Färbung.

Eine Krystallwasser- und Metall-Bestimmung ergab folgende Zahlen:

0,5800 gr Substanz verloren nach
zweistündigem Trocknen bei 110° im Gz 0,1025 gr
nach weiterem 2 do do „ 120° „ „ 0,1160 gr
nach 1 do do „ 125° „ „ 0,1165 gr
Der Verlust entspricht 20,08% H_2O

welchen 6 Molaqu gleichkommen,
denn sie betragen 20,21% H_2O

0,4635 gr wasserfreier Substanz ergaben
0,1468 gr $CaSO_4$ oder 0,0432 Ca = 9,75%
Die wasserfreie Formel verlangt = 9,4%

Das Bariumsalz.

$$C_6H_3\begin{cases} COO - Ba - OOC \\ OH \qquad\qquad OH \\ C_4H_9 \qquad\qquad C_4H_9 \end{cases} C_6H_3 + 2a9$$

Dieses Salz kann entweder ebenso gewonnen werden, wie das Kalksalz, oder durch Aufkochen der Säure mit Barythydrat und Einleiten von Kohlensäure in diese Lösung. Nach dem Abfiltriren von ausgeschiedenem Bariumcarbonat und Einengen der Lösung scheiden sich beim Erkalten lange, zu Sternen gruppierte Nadeln aus.

Dieselben sind in heissem Wasser und Alkohol noch ein wenig mehr löslich als das Kalksalz.

Eine Krystallwasser- und Metall-Bestimmung ergab folgende Zahlen:

0,6444 gr Substanz verloren nach
dreistündigem Trocknen bei 110° im Gz 0,037 gr
nach weiterem 2 do do „ 120° „ „ 0,0408 gr
„ „ 2 do do „ 125° „ „ 0,0422 gr
Diesem Verlust entspricht 6,54%
Krystallwasser, welchen 2 Mol aqu gleichkommen, denn diese betragen 6,43%

0,6022 gr wasserfreier Substanz gab:
0,267 gr $BaSo_4$ also 0,1569 gr Ba
26,06% die wasserfreie Formel
verlangt 26,24%.

Silbersalz.

$$C_6H_3\begin{cases} C_4H_9 \\ OH \\ COO\,Ag. \end{cases}$$

Versetzt man eine Natriumsalz- oder Ammoniaksalzlösung mit der aequivalenten Menge von salpetersaurem

Silber, so fallen weisse Flocken, die beim längeren Liegen im Lichte sich bräunen und schliesslich schwarz werden. Da ich für dieselben kein Lösungsmittel fand, so konnte ich sie nicht reinigen. Dem entsprechend ergab eine Silberbestimmung nur ein ungenaues Resultat, wenn sie auch zeigte, dass die Verbindung nichts anderes sei, als das einfache Silbersalz.

Es gaben nämlich

0,4523 gr Substanz 0,1673 g r A g also 36,9%

Die Formel verlangt aber 35,8%

Setzt man zu einer Natriumsalzlösung Bleiacetat, so fällt das Bleisalz in weissen, in Wasser unlöslichen Flocken nieder.

Die Ester.

Der Methylester.

$$C_6 H_3 \begin{cases} C_4 H_9 \\ O H \\ C O O C H_3 \end{cases}$$

Der Ester wird bereitet durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine sehr verdünnte Lösung der Säure im Alkohol, und zwar bedarf es einer sehr erheblichen Menge Methylalkohols, damit nicht die Säure beim Einleiten des Gases unverändert ausgeschieden wird.

Das Einleiten muss unter Abkühlung bis zur vollständigen Sättigung fortgesetzt werden.

Es ist vorteilhaft, die Lösung erst längere Zeit, etwa 12—24 Stunden stehen zu lassen, sodann 2—3 Stunden am Rückflusskühler zu kochen. Wenn dies geschehen, wird der grösste Teil des Alkohols abdestillirt und der Ester durch Wasser gefällt. Nachdem derselbe sich als dickes, gelb gefärbtes Oel abgeschieden, wird er in Aether

gelöst, diese Lösung mit verdünnter Sodalösung mehrere Male geschüttelt, mit Wasser ausgewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdestilliren des Aethers steigt die Temperatur rasch bis 260° und es geht unter Zurücklassung von etwas Kohle ein farbloses Liquidum über. Dieses, zweimal rektificirt, siedet constant bei 266°.

Nach längerem stehen erstarrt der Ester und wird durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol in prachtvollen, grossen, glänzenden, wasserhellen Krystallen erhalten.

Die Krystalle gehören dem monoklinen System an und lassen sich vielleicht deuten als Combination vom klinochombischen Prisma, Klinoprisma, Klinopinakoid und zwei nur einerseits entwickelten Hemipyramiden,

also die Formen,

$$\infty P;\ \infty Pn;\ \infty P\,\infty;\ P;\ m\,P.$$

Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 54°.

Eine Verbrennungsanalyse ergab folgende Zahlen:

0,2199 gr Sub gaben 0,5604 gr CO_2 0,1615 gr H_2O

also	69,49% C u.	8,1% H
Die Formel verlangt	69,21% C u.	7,7% H

Was sonstige Eigenschaften des Esters anbelangt, so wird derselbe durch kalte Natronlauge in eine weisse, flockige, in Wasser wenig lösliche schmierige Masse verwandelt, die Natrium enthält und wahrscheinlich folgende Zusammensetzung hat:

$$C_6H_3\begin{cases} C_4H_9 \\ COOCH_3 \\ ONa \end{cases}$$

Salzsäure scheidet aus ihr wieder den Ester ab. Beim Kochen mit Natronlauge wird der Ester verseift.

Seine Lösungen in Alkohol geben mit Eisenchlorid die violette Färbung.

Der Aethylester.

$$C_6H_3\begin{cases}C_4H_9\\OH\\COO-C_2H_5\end{cases}$$

Der Aethylester wird auf ähnliche Weise, wie der vorhergehende, durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung der Säure in Aethylalkohol erhalten.

Er ist eine schwach aromatisch riechende, wasserhelle Flüssigkeit, die bei 276° siedet und dieselben Reaktionen zeigt, wie der Methylester: durch kalte Natronlauge wird er also in die flockige Verbindung von der Formel

$$C_6H_3\begin{cases}C_4H_9\\COO\,C_2H_5\\ONa\end{cases}$$

verwandelt.

Eine Verbrennungsanalyse des Esters ergab folgende Zahlen

0,2023 gr Sub gab
0,5212 gr CO_2 und 0,151 gr. H_2O

also	70,25% C	8,29% H
Die Formel verlangt	70,25% C	8,12% H

Der Phenylester.

$$C_6H_3\begin{cases}C_4H_9\\OH\\COO\,C_6H_5\end{cases}$$

Nach den Angaben von Nencki[1]) lassen sich aus Fettsäuren und dem freien Phenol durch Erwärmen mit Phosphoroxychlarid die entsprechenden Phenylester erhalten. Genauere Angaben über das Wie der Gewinnung

[1]) Journal für prak. Chem. 25 S. 282.

machte erst Richard Seifert.[1]) Er fand nämlich, dass man die beste Ausbeute an Salicylsäurephenylester erhält, wenn man keinen Ueberschuss von Phosphoroxychlorid und keine zu hohen Temperaturen anwendet.

Indem ich seine Beobachtungen benutzte, fand ich ein ähnliches Verhalten bei meiner Säure; dem entsprechend schmolz ich aequivalente Mengen der isobutylirten Salicylsäure (49 gr) und des Phenols (19 gr) zusammen, was bei 120-125° geschah, erhitzte dann im Oelbade, bis ein in das Gemisch eingesenktes Thermometer die Temperatur 130° angab.

Darauf wurde in sehr kleinen Portionen (etwas mehr als ein drittel Molezül) Phosphoroxychlorid (10—12 gr.) eingetragen.

Die Temperatur stieg dabei noch um etwa 5°. Sobald nun die Salzsäure-Entwickelung nachgelassen hatte, liess ich das Ganze erkalten und goss es dann in viel Wasser, wodurch sich der Ester als eine teigartige, röthlich gefärbte, zähe Masse absetzte. Dieselbe wurde längere Zeit mit möglichst kaltem Wasser gewaschen, bis die rothe Färbung verschwand und die Masse zu einem nicht mehr klebrigen Kuchen erstarrte.

Dies geschieht allerdings oft erst nach einigen Tagen. Der Kuchen wurde gepulvert und mit Sodalösung mehrere Male zusammengerieben, bis keine Kohlensäure-Entwickelung mehr stattfand. Darauf wurde der Ester mit Wasser gut gewaschen, abfiltrirt, an der Luft getrocknet und aus starkem Weingeist oder besser aus Methylalkohol umkrystallisirt. Er bildet lange glasglänzende weisse Krystalle, die in kaltem Methyl- und Aethylalkohol wenig, in kochendem viel mehr löslich sind. In Aether löst sich der Ester sehr leicht; durch Eisenchlorid wird seine alkoholische Lösung violett gefärbt. Durch kalte verdünnte Natronlauge werden die Krystalle nicht angegriffen; kochende verseift sie sofort. Sie schmelzen bei 68°.

[1]) Inaugnoaldissertation, Tübingen 1885.

Eine Verbrennungsanalyse ergab folgende Zahlen 0,107 gr Subs.

gaben	0,2971 gr CO_2	0,065 gr H_2O
also	75,71% C	6,75% H
Die Formel verlangt	75,52% C	6,68% H

Das Verhalten dieses Esters beim Erhitzen gleicht ganz dem Verhalten des Salicylsäurephenylesters. Beim Erhitzen in zugeschmolzenem Rohre wird er bei 250° noch nicht verändert. Erhitzt man aber längere Zeit am Rückflusskühler, so spaltet sich leicht Kohlensäure ab, welche speciell nachgewiesen wurde. Die zurückbleibende Masse ist dickflüssig, zäh und riecht deutlich nach Phenol.

Isobutylirtes Benzophenoxyd.

$C_{17}\ H_{16}\ O_2$

Dieses eben erwähnte Verhalten des Phenylesters bewog mich zu untersuchen, ob sich nicht ein dem Benzophenoxyd analoger Körper erhalten liesse. Deswegen kochte ich den Phenylester mehrere Tage am Rückflusskühler, indem ich von zwei zu zwei Stunden das gebildete Phenol abdestillirte. Dasselbe ging anfangs bei 180—190° über, später aber stieg die Temperatur bis zu 240°, was darauf hinzuweisen schien, dass sich auch Isobutylphenol abgespalten hatte Und in der That gelang es mir, durch fraktionirte Destillation aus dem übergegangenen Gemisch Phenol und reines Isobutylphenol nebeneinander fast in gleichen Mengen zu erhalten. Als die Kohlensäure-Abspaltung nachgelassen und das letzte Phenol abdestillirt war, stieg das Thermometer rapide über 360°, so dass es herausgenommen werden musste, und es ging unter Zurücklassung von Kohle eine dicke, rothe, prachtvoll grün fluorescirende Flüssigkeit über. Nach längerem Stehen erstarrte dieselbe und aus Methylalkohol umkrystallisirt

bildete sie kleine, ziemlich harte, glänzende Krystalle, die bei 158° schmolzen.

Eine Analyse ergab folgende Zahlen 0,1601 gr Subs. gaben 0,4751 gr CO_2 und 0,0926 gr H_2O

also	80,91% C	und 6,42% H
Die Formel verlangt	80,93% C	und 6,36% H

Die Analyse bestätigte also, was schon aus der Art der Abspaltung zu vermuthen war, nämlich, dass das neue Benzophenoxyd nur eine Isobutylgruppe besitzt. Diese merkwürdige Abspaltung ist allerdings schwer zu erklären, scheint mir aber darauf hinzuweisen, dass das bei der Reaktion entstehende Zwischenprodukt kein Salicylid sei. Der quantitative Verlauf der Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung andeuten:

$$2\,C_6H_3\begin{cases}C_4H_9\\OH\\COOC_6H_5\end{cases} = C_6H_5OH + C_6H_4\begin{cases}C_4H_9\\OH\end{cases} + CO_2 + C_{17}O_2H_{16}$$

Isobutylbenzophenoxyd.

Ein weiteres Studium dieser Verbindung wird vielleicht die noch dunkle Constitution dieser interessanten Körpergruppe erklären.

Ueber die Constitution des Isobutylphenols.

Nachdem auf die angegebene Weise die Säure hinreichend charakterisirt war, musste die Stellungsfrage entschieden werden. Es kam dabei aber nicht allein auf die Säure, sondern auch auf das Phenol an. Durch die Arbeit von Pahl[1]) war allerdingst nachgewiesen, dass das Amidoisobutylbenzol, aus welchem Studer[2]) sein Isobutyl-

[1]) Ber der deutsch. Chemie. Ges. XVII 12 35.
[2]) Ber der deutsch. Chemie. Ges. XIV 14 72.

phenol darstellte, der Parareihe angehörte. Da aber das Liebmann'sche Phenol mit dem von Studer dargestellten identisch zu sein schien, so war die Para Stellung des Liebmann'schen Phenols sehr wahrscheinlich.

Ein direkter Beweis fehlte aber bis dahin. Bei der Wichtigkeit dieser Frage für die Constitution meiner Säure, konnte ich nicht unterlassen zu versuchen, ob das Phenol nicht durch Schmelzen mit Kalihydrat oxydirt werden könnte. Die Durchführung dieses Prozesses gab mir aber ein negatives Resultat. So oft ich nähmlich die Schmelzung so lange fortsetzte, bis die Oelschicht vom geschmolzenen Kaliumphenolat verschwunden war, war alles zu Kaliumcarbonat verbrannt. Dies zeigte sich nicht nur darin, dass die Schmelze im Wasser gelöst beim Zusatz von Salzsäure nur eine enorme Kohlensäure-Entwickelung, aber auch nicht die geringste Trübung zeigte, sondern auch darin, dass selbst Aether dieser Flüssigkeit nichts entziehen konnte. Wurde dagegen der Schmelzprozess früher unterbrochen, so erhielt man gewöhnlich einen Theil des Phenols unverändert zurück, von einer Säure war aber keine Spur gebildet. Nur einmal bekam ich eine minimale Menge von Salicylsäure, die ebensogut durch Oxydation, als durch Umlagerung entstanden sein konnte.

Ihr Auftreten zwang mich aber, die Frage weiter zu verfolgen und die Constutition des Liebmann,schen Phenols völlig klarzustellen.

Isobutylirtes Monochlorbenzoll
und seine
Oxydation.

$$C_6\ H_4 \left\{ \begin{matrix} C_4\ H_9 \\ CC \end{matrix} \right.$$

Der nächste Weg zur Erreichung des Zweckes war die Ersetzung des Hydroxyls durch Chlor und nachträgli-

che Oxydation. Versetzt man nähmlich das geschmolzene Isobutylphenol mit sehr kleinen Mengen Phosphorpentachlorid (nur ein drittel Molecül), so bildet sich neben Phosphorsäurephenylester ein oeliger Körper. Derselbe wird abdestillirt, mit Wasser und Natronlauge gut ausgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und rektificirt.

Er siedet bei 216° (cor.) riecht nicht unangenehm aromatisch, ist nur wenig schwerer als Wasser und in Natronlauge umlöslich.

Dieser Körper ist nichts anderes als isobutylirtes Monochlorbenzol, wie dieses durch eine Chlorbestimmung bestätigt wurde.

Dieselbe ergab nämlich diese	
Zahlen	0,2874 gr. Subs.
gaben	0,2429 gr. Ag. Cl.
also	20,90% Cl.
Die Formel verlangt	21,05% Cl.

Dieses Oel musste oxydirt zu einer der drei bekannten Monochlorbenzolsäuren führen. Indes der Körper zeigte ebenso wie das von Pahl[1]) dargestellte Isobutyliodbenzol merkwürdige Erscheinungen: denn während er von chromsäurem Kalium und Schwefelsäure auch nach langem Kochen nicht angegriffen wurde, verbrannte er in essigsäurer Lösung bei Zusatz vom Chromsäure sofort. Ohne Wirkung blieb auch das Kochen mit verd. Salpetersäure am Rückflusskühler. Erst beim Erhitzen mit sehr verdünnter Salpetersäure auf 190° mehrere Stunden lang wurde die Seitenkette oxydirt.

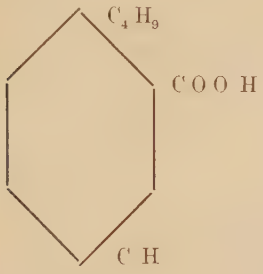
Beim Erkalten krystallisirten in der Röhre lange, zarte Nadeln, die abfiltrirt und gereinigt an der Unlöslichkeit in Wasser, der leichten Sublimirbarkeit in den charakteristischen Blättchen und dem Schmelzpunkte 236°

[1]) Ber der deutschen Chem. Ges. XVII 1235.

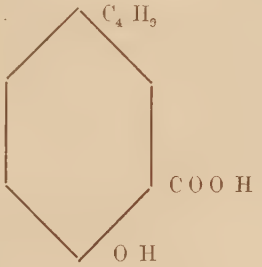
als Parachlorbenzolsäure erkannt werden konnten. Dadurch ist also bestätigt, dass das Liebmann'sche Phenol ein Paraisobutylphenol ist.

Stellung der Carboxylgruppe.

Da in dem Phenol die beiden Gruppen $C_4 H_9$ und O H zu einander die Stellung 1 : 4 haben, so konnte die Carboxylgruppe nur noch die Stellung 2 oder 3 haben, die Säure konnte also 1. 2. 4. sein oder 1. 3. 4.



1. 2. 4.



1. 3. 4

Für die Annahme der letzteren Constitution, wo die Carboxylgruppe zum Hydroxyl in der Orthostellung sich befindet, liegen aber folgende Gründe vor:

Bis dahin ist bei der Kolbe'schen Synthese die Bildung anderer Säuren, als der der Orthoreihe angehörigen, nur in geringen Mengen und bei höheren Temperaturen beobachtet worden, bei der Schmitt'schen gar nicht.

Es ist also nicht anzunehmen, dass bei der vorliegenden Reaktion der Eintritt der Carboxylgruppe in eine andere als Orthostellung erfolgen sollte.

Die neue Säure zeigt auch alle die die Orthosäuren charakterisirende Eigenschaften:

1) Sowohl die Säure, als auch alle Salze und Ester geben mit Eisenchlorid die bekannte violette Färbung, die-

selbe ist aber, den Beobachtungen von Kobek[1]) gemäss, nur den Säuren der Orthoreihe eigen, nie anderen Oxybenzolsäuren.

2) Die Säure lässt sich mit Wasserdämpfen überdestilliren.

3) Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180—190° zerfällt sie in Isobutylphenol und Kohlensäureanhydrid.

Neben diesem Gründen haben wir in dem Benzophenoxyd einen Beweis für die Orthostellung; denn nur die Körper dieser Reihe weisen derartige Anhydrid-Bildung auf.

---

[1]) Ber der deutsch. Ges. XVI 2012.

Vorliegende Arbeit habe ich im Laboratorium des Herrn Hofrat Prof. Dr. R. Schmitt am Polytechnikum zu Dresden angefangen und, bis auf die Constutitionsfrage, die ich zu Rostock in Universitätslaboratorium des Herrn Prof. Dr. O. Jacobsen feststellte, ausgeführt.

Es ist mir nun eine angehme Pflicht, sowohl dem Herrn Prof. Schmitt, als auch dem Herrn Prof. Jacobsen für das durch Rat und That mir bewiesene Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.